

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09129199 A

(43) Date of publication of application: 16.05.97

(51) Int. Cl.

H01M 2/04

(21) Application number: 07282838

(22) Date of filing: 31.10.95

(71) Applicant: HITACHI MAXELL LTD

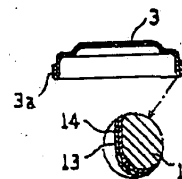
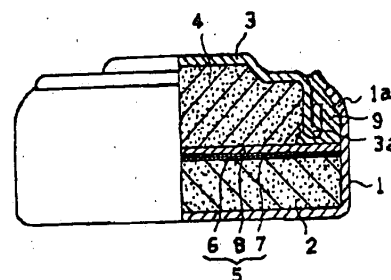
(72) Inventor: NISHI TAKAYUKI  
ASADA AKIRA

## (54) MANUFACTURE OF BUTTON TYPE ALKALINE BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE CASE

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the generation of hydrogen gas, prevent the bulging of a battery, prevent the dropping of a metal layer having a high hydrogen overvoltage at a fold section around a negative electrode case, and improve leakage resistance.

**SOLUTION:** This battery uses mercury-less zinc as a negative electrode active material 4, a metal sheet formed with a metal layer 13 having a high hydrogen overvoltage is press-molded on one face of a substrate 11 so that the metal layer 13 is located on the inner face side, and a negative electrode case 3 formed with a fold section 3a crimped to the opening end section 1a of a positive electrode can 1, on the periphery via a gasket 9 is provided. The peripheral fold section 3a is shaped so that the metal layer 13 is kept at the uncracked state.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129199

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 2/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 2/04

技術表示箇所

H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-282838

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 仁司 孝幸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(72) 発明者 浅田 朗

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

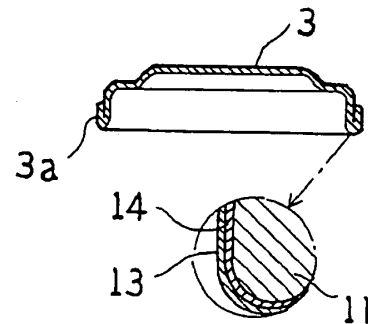
(74) 代理人 弁理士 称▲ぎ▼元 邦夫

(54) 【発明の名称】 ボタン型アルカリ電池とその負極ケースの製作方法

(57) 【要約】

【課題】 水素ガスの発生を抑止して電池のふくれなどを防止するとともに、負極ケースの周辺折り返し部において水素過電圧の高い金属層の脱落などをなくして、耐漏液性の向上を図るようにする。

【解決手段】 負極活物質4として無水銀の亜鉛を用い、基板11の片面に水素過電圧の高い金属層13が形成された金属板10を金属層13が内面側となる状態にプレス成形して構成され、周辺に正極缶1の開口端部1aがガスケット9を介して圧着される折り返し部3aが形成された負極ケース3を備えてなるボタン型アルカリ電池において、上記の周辺折り返し部3aを、上記の金属層13が無亀裂となる状態に整形する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として無水銀の亜鉛を用い、基板の片面に水素過電圧の高い金属層が形成された金属板を金属層が内面側となる状態にプレス成形して構成され、周辺に正極缶の開口端部にガスケットを介して圧着される折り返し部が形成された負極ケースを備えてなるボタン型アルカリ電池において、上記の周辺折り返し部は上記の金属層が無亀裂となる状態に整形されていることを特徴とするボタン型アルカリ電池。

【請求項2】 負極活物質として無水銀の亜鉛を用い、基板の片面に水素過電圧の高い金属層が形成された金属板を金属層が内面側となる状態にプレス成形して構成され、周辺に正極缶の開口端部にガスケットを介して圧着される折り返し部が形成された負極ケースを備えてなるボタン型アルカリ電池の上記の負極ケースの製作方法において、上記のプレス成形時に金型を用いて上記の周辺折り返し部を上記の金属層に引張り力が作用しないように押圧して整形することを特徴とする負極ケースの製作方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質として無水銀の亜鉛を用いたボタン型アルカリ電池とその負極ケースの製作方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ボタン型アルカリ電池では、一般に、亜鉛をそのまま負極活物質として用いると、亜鉛がアルカリ電解液中で水素ガスを発生しながら溶解する、いわゆる自己腐食を起すため、自己腐食を抑制できるアマルガム合金を亜鉛に添加して合金を負極活物質として使用することが通

じである。しかし、最近、環境問題から電池の無水銀化が強く要望されており、無水銀であつても自己腐食の少ない亜鉛の開発が図られて、乾電池などではすでに実用化されている（特開昭62-40163号公報）。ボタン型アルカリ電池でも、このような無水銀の亜鉛の応用が図られているが、水素ガスの発生による電池のふくれや容量劣化を引き起こすという欠点があつた。

【0004】このため、特開平6-163026号公報（特開昭62-40163号公報）に開示されているように、インジウム、鉛、錫および亜鉛の合金、あるいはこれらの合金などの水素過電圧の高い金属層を負極ケースの内面を被覆することにより、水素ガスの発生を効果的に抑制し、電池のふくれや容量劣化を防止することが試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のように、負極ケースの内面に水素過電圧の高い金属層を形成したものであつても、容量劣化はある程度抑制できても、耐漏液性が低下する傾向にあることが判明した。この理由としては、耐漏液性に最も影響を及ぼしやすい負極ケース

の周辺折り返し部の表面状態が、水素過電圧の高い金属層で被覆されたことにより、電解液の露出しやすい、著しく荒れた表面状態に変化したことに起因しているものと考えられる。

【0006】ボタン型アルカリ電池の封口においては、通常、負極ケースの周辺折り返し部と正極缶の開口端部との間に、ポリエチレンやポリプロピレンなどの合成樹脂もしくはゴム製のガスケットを配設し、正極缶の開口端部を内方に変形させてガスケットを介して負極ケースの周辺折り返し部に圧着させることにより、各部の接面からの電解液の漏出を防ぐようにしている。

【0007】しかしながら、水酸化カリウムのようなアルカリ電解液を使用する電池では、上述した封口手段にもかかわらず、耐漏液性が低下しがちであり、このため、負極ケースの形状を耐漏液性を向上できるような形状に改良したり、あるいはガスケットと正極缶および負極ケースとの接面にピッチやフッ素オイルなどの液体パッキングを介在させるなどの多くの提案がなされている。ところが、これらの方法によつても、負極活物質に無水銀の亜鉛を用いた場合、十分な耐漏液性を確保することは困難であることがわかつた。

【0008】また、ボタン型アルカリ電池における電解液の漏出は、一般に、正極缶とガスケットとの接面からよりも、負極ケースとガスケットとの接面からの方が起こりやすい。これは、放電特性を向上させるなどのため、アルカリ電解液の大半の量を負極側に注入していることにもよるが、本発明者らの検討によれば、負極活物質として無水銀の亜鉛を用いるため、水素過電圧の高い金属層で内面が被覆された負極ケースの周辺折り返し部の表面には、プレス加工により上記の金属層に亀裂が発生しており、これと負極ケースの基板である下地金属との間で局部電池が形成されることによるガス発生の結果、内圧が上昇し、電解液が漏出しやすくなっているものと考えられる。

【0009】この亀裂の存在のため、毛管現象も液のはい上がりを助長し、電解液の漏出がより一層顕著になり、電池の耐漏液性を低下させ、腕時計、電子露出計などに利用する場合に要求される高度の耐漏液性が得られないという問題があつた。

【0010】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、水素ガスの発生を抑制して電池のふくれなどを防止できることはもちろん、負極ケースの周辺折り返し部表面での亀裂がなく、耐漏液性の向上が図れ、容量保持特性と貯蔵特性にすぐれたボタン型アルカリ電池を提供すること、またこの電池の負極ケースの製作方法として、製作工程数を増やすことなく、周辺折り返し部を無亀裂状態に整形できるようにした上記方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を

達成するために、負極活物質として無水銀の亜鉛を用い、基板の片面に水素過電圧の高い金属層が形成された金属板を金属層が内面側となる状態にプレス成形して構成され、周辺に正極缶の開口端部にガスケットを介して圧着される折り返し部が形成された負極ケースを備えるボタン型アルカリ電池において、上記の周辺折り返し部を上記の金属層が無亀裂となる状態に整形したものである。

【0012】また、本発明は、上記構成のボタン型アルカリ電池の負極ケースの製作方法として、上記のプレス成形時に、金型を用いて、上記の周辺折り返し部を上記の金属層に引張り力が作用しないように押圧して、整形するようにしたものである。ここで、上記の金属層に引張り力が作用しないように押圧するには、たとえば、上記の周辺折り返し部に対応する金型の内周側コーナー部に上記の周辺折り返し部に密着する曲面状の引張り力抑止面部を形成すればよい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明のボタン型アルカリ電池の一例を示す半截縦断面図である。

【0014】同図において、1は表面にニッケルメッキが施された鉄製の正極缶で、その内部に正極合剤2が充填されている。この正極合剤2は、酸化銀、二酸化マンガ、水酸化ニッケルなどの正極活物質と、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛のような導電助剤との混合粉末を円盤状に加圧成形し、この成形体にアルカリ電解液の一部を含浸させて構成されたものである。

【0015】3は負極活物質4を内填して正極缶1の開口側を被う負極ケースである。上記の負極活物質4は、無水銀の亜鉛の粉末と、必要に応じて加えられるポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなどのゲル化剤とからなり、これにアルカリ電解液の大半の量が注入されている。

【0016】5は上記の正極合剤2と負極活物質4との間に配設されたセパレータで、たとえば、親水処理されて正極合剤2に接触する微孔性フィルム6と、このフィルム6の片面にセロファンフィルム7を介して配設されたビニロン・レーヨン混沙紙のような吸液層8とから構成されている。

【0017】負極ケース3に形成された周辺折り返し部3aと正極缶1の開口端部1aとの間には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの各種合成樹脂もしくはゴムからなる断面L字形の環状ガスケット9が介装されており、正極缶1の開口端部1aを内方に変形させてガスケット9を締め付けて負極ケース3の周辺折り返し部3aに圧着させることにより、電池内部を密閉させてある。

【0018】負極ケース3は、図2に示す金属板10から製作されたものである。図2において、金属板10は、負極ケース基板である、たとえばステンレス板(S

US304)11と、このステンレス板11の片面に美観を兼ねて耐食性を付与するためにクラッド化されたニッケル板12と、このニッケル板12とは反対側の面に水素ガスの発生を防止するための水素過電圧の高い金属として、電解法メッキで形成された錫層13とからなっている。この錫層13は、たとえば、1~50μmの厚さに設定されているのがよく、また、金属板10の厚さに対して15%以内、好ましくは1~5%の範囲内であるのがよい。

【0019】また、この例では、ステンレス板11と錫層13との間に、両者11、13の密着性を上げるための金属層として、銅層14が介設されている。この銅層14は、たとえば薄肉銅板からなり、ステンレス板11に錫層13をメッキ形成するに先立つて、ステンレス板11にクラッド化されたものであるが、場合により、メッキなどで形成したものであってもよい。

【0020】このような構造の金属板10を所定の大きさに型取りし、これをプレス成形により、図3に示すように錫層13が内面側となる状態に絞り加工するとともに、周辺折り返し部3aを形成することにより、負極ケース3を製作する。ここで、周辺折り返し部3aは、プレス成形に際し、錫層13に亀裂が生じないように、後述する特定の成形金型N(図4)を用いて整形される。

【0021】ボタン型アルカリ電池の負極ケースは、シリンダー型の棒状と異なり、カップ型となるため、延展性や加工性にすぐれた金属が要求される。しかし、実用的な水素過電圧の高い金属のほとんどがプレス工程を経る上での強度が不十分で、複数の工程からなる絞り加工で水素過電圧の高い金属層が内面側となるように成形すると、折り返し部表面に亀裂を生じてしまう。このような亀裂が存在すると、電解液の漏出防止効果が十分に発揮されず、電池の保存中や使用中に電解液が負極ケースの表面を伝わって漏出しやすくなる。

【0022】この点について、さらに詳しく説明する。錫層13のように水素過電圧の高い金属は、延伸性は高いが、柔軟であるために、引張り強度が小さい傾向にある。この場合、上記の金属板10を、図5に示すような従来一般の第1~第3の金型M、N、Wを用いてプレス成形する際、周辺折り返し部3aに対応する第2金型Nの内周側のコーナー部が空所Gとして存在する。このために、周辺折り返し部3aの表面(負極ケースの内周面)の錫層13に引張り力が作用して伸ばされるため、他の部分に比べて非常に薄くなる。錫層13を厚くしても、加工による体積増加が大きくなるために、逆に亀裂が顕著となり、錫層13が脱落し、著しい場合には歯欠けのような状態となってしまう。

【0023】これに対して、本発明では、周辺折り返し部3aを、従来のように自然曲げにより変形させるのではなく、金型で押圧させながら曲げ加工させるようにしたものである。すなわち、図4に示す金型M、N、Wの

うち、第2金型Nの内周側コーナ一部に周辺折り返し部3aに密着する凹曲面状の引張り力抑止面部Naを形成したもので、これによると、プレス成形時に錫層13に加わる引張り力が抑止され、押し広げるようにして周辺折り返し部3aが形成されるため、工程数を増やすことなく、錫層13を無亀裂の状態となるように容易に成形できる。したがって、プレス成形工程を経ても、錫層13が図3の拡大部に示すように良好に保持された負極ケース3を得ることができる。

【0024】その結果、図1のボタン型アルカリ電池において、負極ケース3の内面の錫層13で水素ガスの発生が抑制されて、電池のふくれなどが防止できうえ、負極ケース3の周辺折り返し部3aとガスケット9との間でのシール性の向上が図れるとともに、下地金属であるステンレス板11との間で局部電池が形成されることもなく、耐漏液性を高めることができる。

【0025】なお、上記の実施例では、周辺折り返し部3aの錫層13に対して金属板10をプレス成形する際に、第2の金型Nで周辺折り返し部3aを押圧して無亀\*

\* 裂の状態に整形したものであるが、場合により、負極ケース3を成形したのちに錫層13を上記同様に整形してもよい。また、水素過電圧の大きい金属として、錫を用いているが、その他、インジウム、鉛および亜鉛など、あるいはこれらの合金から適宜選択することができる。

【0026】表1は、ニッケル・ステンレス板(SUS304)・銅からなるクラッド板の銅側に電解法メッキにより厚さ約5 $\mu$ mの錫層を被覆し、これをプレス機で打ち抜いて所定の形状とした負極ケースを用い、酸化銀を正極活物質、無水銀の亜鉛粉末を負極活物質とし、電解液として水酸化カリウム水溶液を使用した前記の構成からなるボタン型アルカリ電池A、Bについて、その耐漏液性(45℃、90%RH)を示したものである。

【0027】電池Aは本発明品で、周辺折り返し部を押圧できるような形状の第2金型Nを用いたプレス機で打ち抜いた負極ケースを使用したものである。また、電池Bは比較品で、従来までの方法でプレスした負極ケースを使用したものである。

【0028】

表1

	耐漏液性 (個)
電池 A	31
電池 B	100

【0029】上記の表1中の数値は、各電池100個に試験したときの、1カ月後に電解液の漏出が認められた電池個数である。この表1の結果から明らかなように、本発明の電池Aによれば、従来構成の電池Bに比べて、より確実に耐漏液性を向上できるものであることが理解できる。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、負極ケースの周辺折り返し部に対して、負極ケースの内面側の水素過電圧の大きい金属層に亀裂が生じないように整形を施したことにより、上記の金属層の脱落などが防止され、その結果、電池性能を十分確保しつつ、耐漏液性の向上を図ることができる。また、上記整形手段として、負極ケースをプレス成形する際に金型を用いて周辺折り返し部を押圧するようにしたので、工程数を増やすことなく、周辺折り返し部の金属層に亀裂が生じないように容易に整形することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のボタン型アルカリ電池の一例を示す半

載縦断面図である。

【図2】同ボタン型アルカリ電池の負極ケースを製作するための金属板を示す縦断面図である。

【図3】同金属板をプレス加工して得られた負極ケースを一部拡大して示す縦断面図である。

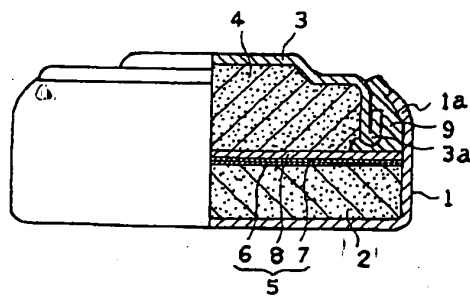
【図4】本発明のボタン型アルカリ電池の負極ケース製作の金型の要部を示す縦断面図である。

【図5】従来の負極ケース製作の金型の要部を示す縦断面図である。

【符号の説明】

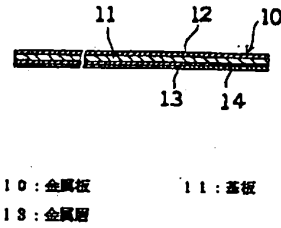
- 1 正極缶
- 1a 正極缶の開口端部
- 3 負極ケース
- 3a 周辺折り返し部
- 4 負極活物質
- 10 金属板
- 11 基板
- 13 水素過電圧の高い金属層
- N 金型

【図1】

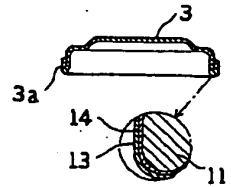


- 1: 正極板      1a: 正極板の開口端部  
 3: 負極ケース      3a: 周辺折り返し部  
 4: 負極活性物質

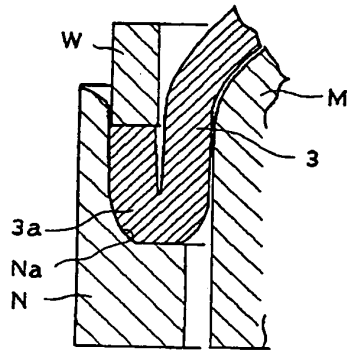
【図2】



【図3】



【図4】



N: 金型

【図5】

